

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-100345

(43)Date of publication of application : 13.04.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/035
G03C 1/00
G03C 1/07
G03C 1/09
G03C 7/407

(21)Application number : 11-277132

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1999

(72)Inventor : OCHIAI YOSHIRO

(54) SILVER HALIDE EMULSION AND COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL USING SAME AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the silver halide monodispersion emulsion and comprising {111} flat silver halide grains good in form stability and having high sensitivity and high contrast and improved in both of high-illumination reciprocity failure characteristics and latent image stability after exposure, and to provide the color photographic sensitive material using this emulsion and the image forming method capable of exhibiting the characteristics of the above emulsion or the photosensitive material even in the case of rapidly processing it by scanning exposure or the like.

SOLUTION: The silver halide emulsion comprises the flat silver halide grains occupying $\geq 50\%$ of the projection areas of the total silver halide grains and having each a principal {111} plane and an aspect ratio of ≥ 2.0 , and having all the sharp corners and containing silver iodobromochloride or bromochloride grains having a silver chloride content of ≥ 90 mol%, and having been spectrally or chemically sensitized. The silver halide color photographic sensitive material containing the above silver halide emulsion in at least one of the emulsion layers is subjected to scanning exposure and color development processing to form a color image.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-100345

(P2001-100345A)

(43)公開日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

G 0 3 C 1/035

G 0 3 C 1/035

G 2 H 0 1 6

C 2 H 0 2 3

H

L

B

1/00

1/00

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 38 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-277132

(22)出願日

平成11年9月29日(1999.9.29)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 落合 美郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム(参考) 2H016 AC00 BB00 BB01 BB02 BB03

BB04 BD00 BE01 BE02 BE03

BK00

2H023 BA02 BA03 BA04 BA05 CA01

CA02 CA04 CA05

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤並びにそれを用いたカラー写真感光材料および画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 {111} 平板状粒子の形状安定性が良く、単分散で高感度、硬調な乳剤、さらには高照度相反則不軌改良と露光後の潜像安定性改良の両立が可能なハロゲン化銀乳剤と、これを用いたカラー写真感光材料、及び走査露光等で迅速処理を行っても上記乳剤又は感光材料の特性を発揮させる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 投影面積合計の50%以上が、{111}面を主平面とし、アスペクト比が2.0以上の平板状粒子であって、該粒子はすべての角が角張った塩化銀含有率90モル%以上の沃臭塩化銀粒子または臭塩化銀粒子を含んでなる分光増感および化学増感されたハロゲン化銀乳剤と、少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤層中に前記ハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料、及び前記ハロゲン化銀カラー写真感光材料を走査露光し、その後発色現像処理する画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 投影面積合計の50%以上が、{111}面を主平面とし、アスペクト比が2.0以上の平板状粒子であって、該粒子はすべての角が角張った塩化銀含有率90モル%以上の沃臭塩化銀粒子または臭塩化銀粒子を含んでなることを特徴とする分光増感および化学増感されたハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 ハロゲン化銀粒子の球相当径が0.7 μm以下であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 チオシアン酸塩をハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-4} ~ 3×10^{-3} モル含有することを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 金化合物で化学増感されたことを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 チオスルホン酸化合物をハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} ~ 5×10^{-3} モルおよびスルフィン酸化合物をハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-6} ~ 1×10^{-3} モル含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項6】 前記沃臭塩化銀粒子または臭塩化銀粒子において、主平面に対する側面の最外層に臭化銀局在相のバンドを形成してなることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項7】 支持体に少なくともイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤層中に請求項1~6のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項8】 請求項7に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を走査露光し、その後発色現像処理することを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 前記発色現像処理が20秒以下であることを特徴とする請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項10】 前記走査露光が、一画素あたり 10^{-4} 秒以下の可視レーザービーム光により行われることを特徴とする請求項8または9に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、{111}面を主平面とする高塩化銀平板状粒子を含有するハロゲン化銀乳剤に関し、また、これを用いたカラー写真感光材料及び画像形成方法に関する。特に、粒子の形状安定性に優れ、単分散で高感度、硬調な乳剤とこれを用いたカラー写真感光材料、およびその画像形成方法、特に、高照度短時間露光による画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】{111}主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、例えば、米国特許第4400463号、同第5185239号、同第5176991号、特開昭63-213836号、米国特許第5176992号、同第5691128号では、それぞれアミノアザインデン、トリアミノピリミジン、ヒドロキシアミノアジン、チオ尿素、キサントノイド、ピリジニウム塩の晶癖制御剤の存在下で粒子形成を行う方法が開示されている。

【0003】高塩化銀粒子は、本来{100}面が選択的に現れやすく、通常では立方体の形状になることは当業界ではよく知られている。上記特許では、晶癖制御剤により、本来不安定な{111}面を表に出し平板状粒子を形成している。したがって、高塩化銀{111}平板状粒子は、晶癖制御剤が粒子表面から脱着するやいなや粒子が再溶解し、{100}面が現われ、粒子形状を保つことができない。しかも、晶癖制御剤の脱着無しに分光増感、化学増感による高感化は望めない。米国特許第5691128号では、形状安定化と高感化を両立させるため、晶癖制御剤の吸着の強さをpHで制御し、増感色素と晶癖制御剤を交換吸着させることが開示されている。また、米国特許第5272052号では、晶癖制御剤の吸着を利用し、粒子頂点に選択的に臭化銀をエピタキシャル成長させ、その後写真的有用化合物と交換吸着させることにより、ホストとエピタキシャル部分からなる複合粒子を形成できることを開示している。しかし、このエピタキシャル粒子においても、晶癖制御剤の脱着した状態では、分光増感および化学増感または後に、色素吸着状態及び粒子形状を刻々と変化させ、実用に供するものは得られていない。特にエピタキシャル部分のハロゲン組成は不安定であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、{111}平板状粒子の形状安定性が良く、単分散で高感度、硬調な乳剤、さらには高照度相反則不軌改良と露光後の潜像安定性改良の両立が可能なハロゲン化銀乳剤を提供することにある。また本発明の目的は、高感度、硬調で、高照度相反則不軌改良と露光後の潜像安定性改良の両立が可能なカラー写真感光材料を提供することにある。さらに本発明の目的は、走査露光等で迅速処理を行っても上記乳剤又は感光材料の特性を発揮させる画像形成方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以下の手段を用いて、上記課題の有効な解決が図られることを見出した。

(1) 投影面積合計の50%以上が、{111}面を主平面とし、アスペクト比が2.0以上の平板状粒子であって、該粒子はすべての角が角張った塩化銀含有率90

モル%以上の沃臭塩化銀粒子または臭塩化銀粒子を含んでなることを特徴とする分光増感および化学増感されたハロゲン化銀乳剤。

(2) ハロゲン化銀粒子の球相当径が $0.7\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)項に記載のハロゲン化銀乳剤。

(3) チオシアン酸塩をハロゲン化銀1モルあたり $1\times 10^{-4}\sim 3\times 10^{-3}$ モル含有することを特徴とする

(1)または(2)項に記載のハロゲン化銀乳剤。

(4) 金化合物で化学増感されたことを特徴とする

(1)～(3)項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

(5) チオスルホン酸化合物をハロゲン化銀1モルあたり $1\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-3}$ モルおよびスルフィン酸化合物をハロゲン化銀1モルあたり $1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-3}$ モル含有することを特徴とする(1)～(4)項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

(6) 前記沃臭塩化銀粒子または臭塩化銀粒子において、主平面に対する側面の最外層に臭化銀局在相のバンドを形成してなることを特徴とする(1)項に記載のハロゲン化銀乳剤。

(7) 支持体に少なくともイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層及びシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも一つのハロゲン化銀乳剤層中に(1)～(6)項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(8) (7)項に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料を走査露光し、その後発色現像処理することを特徴とする画像形成方法。

(9) 前記発色現像処理が20秒以下であることを特徴とする(8)項に記載の画像形成方法。

(10) 前記走査露光が、一画素あたり 10^{-4} 秒以下の可視レーザービーム光により行われることを特徴とする

(8)または(9)項に記載の画像形成方法。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のハロゲン化銀乳剤は、全ハロゲン化銀粒子の投影面積合計の50～100%、好ましくは80～100%、より好ましくは90～100%、更に好ましくは95～100%の主平面が{111}面で、厚さが好ましくは $0.01\sim 0.30\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\sim 0.20\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\sim 0.15\mu\text{m}$ 、アスペクト比が好ましくは2.0～100、より好ましくは2.0～50、さらに好ましくは4.0～50、特に好ましくは6.0～50で、投影直径が好ましくは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\sim 5.0\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3\sim 2\mu\text{m}$ の平板粒子である。投影直径又は厚さの変動係数

(分布の標準偏差/平均投影直径または平均厚さ)は好ましくは $0\sim 0.4$ 、より好ましくは $0\sim 0.3$ 、更に好ましくは $0.01\sim 0.2$ である。ここでアスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。アスペクト比が大きいほど、粒子の厚みは薄くなり、平たくなる。本発明において、平板状粒子とはアスペクト比が1.2以上のものであり、平均アスペクト比とは乳剤中の全平板状粒子のアスペクト比の平均値を意味する。また、投影直径とは、粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指し、厚さは平板粒子の2つの主平面間の距離を指す。平板粒子の投影直径は主平面を基板面と平行に置き、その垂直方向から観察した時の投影面積と等しい面積を有する円の直径を指す。

【0007】本発明の乳剤における塩化銀含有率は90モル%以上であり、好ましくは90～99.99モル%、より好ましくは95～99.9モル%、更に好ましくは98～99.9モル%である。本発明の臭化銀含有率は、好ましくは $0.01\sim 5$ モル%、より好ましくは $0.05\sim 3$ モル%、更に好ましくは $0.1\sim 2$ モル%である。本発明の沃化銀含有率は、好ましくは $0.01\sim 1$ モル%、より好ましくは $0.05\sim 0.7$ モル%、更に好ましくは $0.1\sim 0.5$ モル%である。

【0008】本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子の形状は、主平面が六角形状の平板粒子であり、好ましくは主平面上の隣接辺比が1～2である。本発明において角張ったとは、丸みを帯びていないこと、及び突出していないことであり、主平面上の隣接する辺の直線部分を延長した交点を実際の角と実質的に一致することを意味する。ここで、実質的に一致するとは、直線部分比率が0.8以上、好ましくは0.9以上、更に好ましくは $0.95\sim 1.0$ であることである。直線部分比率とは、例えば図1に図示した六角形の粒子の場合、この六角形状粒子の辺の直線部分長の総和と、その直線部分を延長し、隣接する辺の直線部分を延長した線との交点(6点)から得られる六角形の辺長の総和との比である

(直線部分比率=(平板状粒子の直線部の長さの和/延長線の交点間の距離の和)= $\{(b+d+f+h+j+l)/(a+c+e+g+i+k)\}$)。勿論、直線部分の全くない粒子は、直線部分比率がゼロである。また、本発明では、直線部分を延長し、隣接する辺の直線部分を延長した線との交点が粒子内部にある場合は、例えば尖っていても丸みを帯びた粒子とみなす。すなわち、本発明で規定する粒子ではない。例えば、粒子の角にエピタキシャル成長が見られる複合粒子、又は突起物を有する粒子は、丸みを帯びた粒子とみなされる。本発明における「すべての角が角張った粒子」には、角が突起して尖った粒子は含まれない。

【0009】本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子は、球相当径が $0.7\mu\text{m}$ 以下の平板状粒子であることが好ましく、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であることが更に

好ましい。球相当径とは、粒子の体積と等しい体積を有する球の直径を指す。

【0010】本発明におけるハロゲン化銀乳剤の調製工程は、一般によく知られているように、水溶性銀塩と水溶性ハロゲン化物の反応によるハロゲン化銀粒子形成工程、脱塩工程、及び化学増感工程よりなる。本発明の乳剤のハロゲン化銀粒子は、沃臭塩化銀粒子または臭塩化銀粒子であるが、形状安定化の面で特に沃臭塩化銀粒子の方が好ましい。本発明におけるハロゲン化銀粒子（好ましくは沃臭塩化銀粒子）の臭化銀の存在位置は、粒子全体に存在するよりも、局在して存在する方が好ましい。特に、粒子の{111}面を有する2つの主平面を結ぶ全ての側面の最外層に局在することが好ましい。本発明のこの臭化銀局在相は、従来のエピタキシャル相とは異なり、バンド状の連続相である。本発明におけるこの臭化銀局在相の臭化銀含有率は、5～100モル%、より好ましくは10～100モル%、最も好ましくは30～100モル%である。この臭化銀局在相によって、粒子の角が丸みを帯びることがなく、しかも粒子の形状安定性が飛躍的に向上する。さらに、この結果により、分光増感後から化学熟成終了までの増感色素吸着に伴う増感色素の最大吸収波長の変化は、極めて小さくなる。本発明においては、この最大吸収波長の変化は10nm以下が好ましく、さらに好ましくは0～5nmである。本発明の乳剤は、例えば{111}平板粒子を形成後、硝酸銀水溶液と臭化物塩（例えば、臭化カリウム、臭化ナトリウム）水溶液を添加することで得られるが、この時、添加する反応系の温度は40℃以上であることが重要で、好ましくは50℃～85℃、さらに好ましくは65℃～80℃の一定温度に調節することである。さらに、反応系の銀電位は、100mV以下であることが好ましく、さらに好ましくは80mV～40mVである。

【0011】本発明の乳剤には、チオシアン酸塩を含有することが好ましく、代表的にはナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。添加位置はいずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成後から化学増感終了までに添加することが好ましい。チオシアン酸塩の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-4} モル～ 3×10^{-3} モルが好ましく、より好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

【0012】本発明のハロゲン化銀乳剤は、乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、鉄、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム等の周期律表第VIII族金属の塩、もしくは錯塩を併用して用いることができる。本発明においては、少なくとも4つのシアン配位子を有する鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウム等の金属化合物が高照度感度を更に高め、潜像増感も抑制する点で、特に好ましい。ま

た、イリジウム化合物も高照度露光適性付与に対し、絶大な効果をもたらす。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。これらの金属イオンについて更に詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

【0013】イリジウムイオン含有化合物は、3価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化第1イリジウム(III)、臭化第1イリジウム(III)、塩化第2イリジウム(IV)、ヘキサクロロイリジウム(III)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム、ヘキサアンミンイリジウム(IV)塩、トリオキサトイリジウム(III)塩、トリオキサトイリジウム(IV)塩、等のハロゲン、アミン類、オキサト錯塩類が好ましい。白金イオン含有化合物は、2価または4価の塩または錯塩で、錯塩が好ましい。例えば、塩化白金(IV)、ヘキサクロロプラチナム(IV)酸カリウム、テトラクロロプラチナム(II)酸、テトラプロモプラチナム(II)酸、テトラキス(チオシアナト)プラチナム(IV)酸ナトリウム、ヘキサアンミンプラチナム(IV)クロライド等が用いられる。

【0014】パラジウムイオン含有化合物は、通常2価または4価の塩または錯塩で、特に錯塩が好ましい。例えば、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム、テトラアンミンパラジウム(II)クロライド、テトラシアノパラジウム(II)酸カリウム等が用いられる。ニッケルイオン含有化合物は、例えば、塩化ニッケル、臭化ニッケル、テトラクロロニッケル(II)酸カリウム、ヘキサアンミンニッケル(II)クロライド、テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム等が用いられる。

【0015】ロジウムイオン含有化合物は通常3価の塩または錯塩が好ましい。例えばヘキサクロロロジウム酸カリウム、ヘキサプロモロジウム酸ナトリウム、ヘキサクロロロジウム酸アンモニウム等が用いられる。鉄イオン含有化合物は、2価または3価の鉄イオン含有化合物で、好ましくは用いられる濃度範囲で水溶性をもつ鉄塩または鉄錯塩である。特に好ましくは、ハロゲン化銀粒子に含有させやすい鉄錯塩である。例えば塩化第一鉄、塩化第二鉄、水酸化第一鉄、水酸化第二鉄、チオシアン化第一鉄、チオシアン化第二鉄、ヘキサシアノ鉄(II)錯塩、ヘキサシアノ鉄(III)錯塩、チオシアン酸第一鉄錯塩やチオシアン酸第二鉄錯塩などがある。また、欧州特許EPO, 336, 426A号に記載されているような少なくとも4つのシアン配位子を有する6配位金属錯体も好ましく用いられる。

【0016】上記の金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水

溶液中、あるいは予め金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、本発明で用いられる金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかで行うことができる。これは、金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【0017】本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感を施される。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号の第18頁右下欄から第22頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0018】本発明のハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。金増感を施すには、塩化金酸もしくはその塩、チオシアン酸金類あるいはチオ硫酸金類等の化合物を用いることができる。これらの化合物の添加量は場合に応じて広範囲に変わり得るがハロゲン化銀1モルあたり $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0019】本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0020】本発明の乳剤には、チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物を含有することが好ましい。特に、一般式(X)、(Y)でそれぞれ表わされるチオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物を含有することが好ましい。

【0021】

【化1】

一般式(X)



一般式(Y)

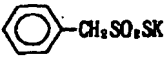
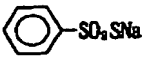
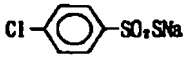
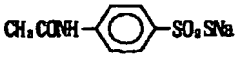
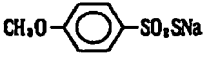
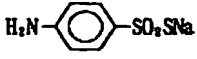
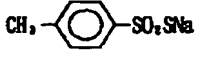



【0022】一般式(X)及び一般式(Y)において、 R^{21} 及び R^{22} は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 M^{21} 及び M^{22} は互いに独立に陽イオンを表わす。一般式(X)及び一般式(Y)中の R^{21} 及び R^{22} で表わされる脂肪族基は、直鎖、分岐、環状アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を含み、その炭素数に特に制限はないが、水；メタノールやエタノールなどの低級アルコールや酢酸エチル等の有機溶媒；又は、これらの混合溶媒に溶解する程度の炭素数が好ましい。 R^{21} 及び R^{22} で表わされる芳香族基としては、フェニル基やナフチル基が含まれ、また複素環基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子の少なくとも1つを含む5～7員環が好ましく、この環は、飽和でも不飽和でもよい。またベンゼン環等の他の環が縮合したものでもよい。これらの脂肪族基、芳香族基及び複素環基に置換し得る置換基としては、その数や種類に特に制限はないが、先に挙げたような水や有機溶媒もしくはその混合溶媒への溶解を促進するもの、または少なくとも妨げないものが好ましい。

【0023】置換基の具体例としては、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、複素環基等が挙げられる。 M^{21} 及び M^{22} で表わされる陽イオンとしては、アルカリ金属(例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、アンモニウムイオン(NH_4^+ 、テトラエチルアンモニウムイオン)等が挙げられる。以下にチオスルホン酸化合物とスルフィン酸化合物の代表的な具体例を挙げる。

【0024】

【化2】

| | | | |
|--------|--|--------|--|
| 9 | | | 10 |
| (X-1) | $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SNa}$ | (X-2) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$ |
| (X-3) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SK}$ | (X-4) | $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{SLI}$ |
| (X-5) | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{SNa}$ | (X-6) | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{SNa}$ |
| (X-7) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{SO}_2\text{S} \cdot \text{NH}_4$ | (X-8) | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_2\text{SNa}$ |
| (X-9) | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2\text{SNa}$ | (X-10) | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_2\text{SNa}$ |
| (X-11) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} - \text{SO}_2\text{SK}$ | (X-12) | $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{SNa}$ |
| (X-13) | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{S} \cdot \text{Na}$ | (X-14) |  |
| (X-15) | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{SNa}$ | (X-16) |  |
| (X-17) |  | | |
| (X-18) |  | | |
| (X-19) |  | | |
| (X-20) |  | | |
| (X-21) |  | | |
| (X-22) |  | | |

【0025】

【化3】

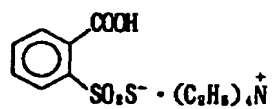
(7)

特開2001-100345

11

12

(X-23)

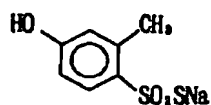


【0026】チオスルホン酸化合物の添加量はハロゲン化銀1モルあたり、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル、より好ましくは $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。

【0027】

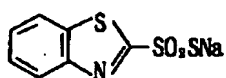
【化4】

(X-24)

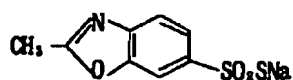


10

(X-25)

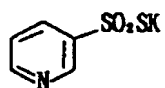


(X-26)

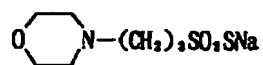


20

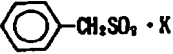
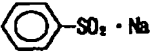
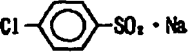

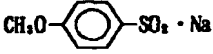

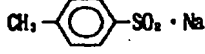
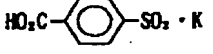
(X-27)

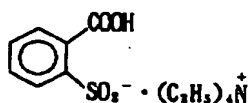


(X-28)



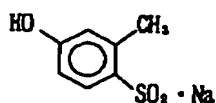
30

| | | | |
|--------|---|--------|--|
| 13 | | | 14 |
| (Y-1) | $\text{CH}_3\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ | (Y-2) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ |
| (Y-3) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{K}$ | (Y-4) | $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2 \cdot \text{Li}$ |
| (Y-5) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ | (Y-6) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ |
| (Y-7) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_4$ | (Y-8) | $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ |
| (Y-9) | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ | (Y-10) | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ |
| (Y-11) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH} \text{---} \text{SO}_2 \cdot \text{K}$ | (Y-12) | $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ |
| (Y-13) | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ | (Y-14) |  |
| (Y-15) | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SO}_2 \cdot \text{Na}$ | (Y-16) |  |
| (Y-17) |  | | |
| (Y-18) |  | | |
| (Y-19) |  | | |
| (Y-20) |  | | |
| (Y-21) |  | | |
| (Y-22) |  | | |

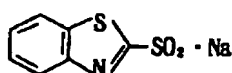
15
(Y-23)

16

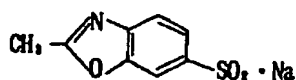
(Y-24)



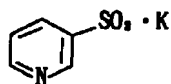
(Y-25)



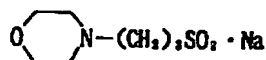
(Y-26)



(Y-27)



(Y-28)



【0029】スルフィン酸化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり、好ましくは 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-3} モル、より好ましくは 3×10^{-6} ～ 4×10^{-4} モルである。チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物は、添加する量を予め混合した状態に置き、同時に添加することが好ましい。その混合液の添加位置は、いずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成中及び化学増感工程中に添加することが好ましい。粒子形成50%終了までに添加し、化学増感初期に添加することが更に好ましい。

【0030】本発明のハロゲン化銀乳剤には、乳剤の、あるいは感光材料の、製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアイジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾ

リアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど）、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類など；例えばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン）ペンタアザインデン類；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミドなどのようなかぶり防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。特に好ましいのは、メルカプトテトラゾール類である。これは、かぶり防止、安定化以外に高照度感度を更に高める働きがあり好ましい。

【0031】本発明に係るハロゲン化銀カラー写真感光材料には親水性バインダーとしてゼラチンを用いるが、必要に応じて他のゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、ゼラチン以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体のごとき合成親水性高分子物質等の親水性コロイドもゼラチンと

併せて用いることができる。

【0032】本発明に係わるハロゲン化銀カラー写真感光材料に用いられるゼラチンは、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンのいずれでもよく、また牛骨、牛皮、豚皮などのいずれを原料として製造されたゼラチンでもよいが、好ましくは牛骨、豚皮を原料とした石灰処理ゼラチンである。

【0033】本発明において、支持体よりハロゲン化銀乳剤層を塗設した側にある支持体から最も離れた親水性コロイド層までの感光性ハロゲン化銀乳剤層および非感光性親水性コロイド層中に含有される親水性バインダーの総量は、迅速処理の観点から、 6.5 g/m^2 以下、最も好ましくは 5.5 g/m^2 以下でかつ 4.0 g/m^2 以上である。親水性バインダー量が少ないと、特に発色現象と水洗工程の迅速化に有効である。

【0034】本発明においては、全てのハロゲン化銀乳剤層における[親水性バインダー量/ハロゲン化銀厚]比は1.5以上が好ましい。以後、本発明においてこの比率を[B/A g X]比と言う。ここで親水性バインダー量とは該ハロゲン化銀乳剤層の 1 m^2 あたりの親水性バインダー量(g/m^2)を言う。親水性バインダー量を比重で除すると厚さを表し、本発明の親水性バインダー量とは厚さに比例した量であることがわかる。一方、ハロゲン化銀乳剤厚とは該ハロゲン化銀乳剤層において支持体と垂直方向にハロゲン化銀乳剤粒子の占める厚さ(μm)を言う。本発明においてはハロゲン化銀乳剤層が理想的に塗布されているとして、立方体粒子の場合には立方体の辺長(μm)を、平板状粒子の場合には主平面に垂直方向の厚さ(μm)をハロゲン化銀乳剤厚とする。また、異なるサイズのハロゲン化銀乳剤粒子が混合して使用される場合においては、それぞれの粒子の重量平均をハロゲン化銀乳剤厚とする。

【0035】本発明における[B/A g X]比は以上の定義より明かなように、その比が大きくなると乳剤層における乳剤厚が相対的に小さくなることがわかる。本発明においては圧力かぶり筋の抑制および処理混色低減の観点から[B/A g X]比は1.50以上であり、好ましくは1.70以上、更に好ましくは1.90以上、最も好ましくは6.0以上である。

【0036】本発明においてイエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されてもかまわないが、マゼンタカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層またはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現象促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、B l i x 退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は他のハロ

ゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からはシアンカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタおよびシアンのそれぞれの発色性層は2層または3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号、同9-114035号、同10-246940号、米国特許第5, 576, 159号等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカプラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0037】イエローカプラーを含有するハロゲン化銀乳剤層は好ましくはハロゲン化銀乳剤層よりも支持体から最も離れて塗設されるが、該イエローカプラー含有ハロゲン化銀乳剤層において、親水性バインダー量は好ましくは 1.35 g/m^2 以下、更に好ましくは 1.25 g/m^2 以下、最も好ましくは 1.20 g/m^2 以下 0.60 g/m^2 以上である。また、ハロゲン化銀乳剤厚は立方体粒子を用いる場合の辺長は、好ましくは $0.80 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.75 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.70 \mu\text{m}$ 以下 $0.30 \mu\text{m}$ 以上であり、平板状粒子を用いる場合の辺長は、好ましくは $0.40 \mu\text{m}$ 以下 $0.02 \mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.30 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $0.20 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.15 \mu\text{m}$ 以下 $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。平板状粒子のアスペクト比は2~10が好ましく、更に好ましくは3~8である。また、ハロゲン化銀乳剤は感度や階調その他の写真性能を制御するためには大きさや形状の異なるものを混合して使用することが好ましい。

【0038】本発明において、ハロゲン化銀乳剤の塗布量は 0.60 g/m^2 以下 0.10 g/m^2 以上が好ましく、更に好ましくは 0.55 g/m^2 以下 0.20 g/m^2 以上、最も好ましくは 0.50 g/m^2 以下 0.25 g/m^2 以上である。

【0039】シアン発色性層およびマゼンタ発色性層に対して立方体のハロゲン化銀乳剤粒子を用いる場合、その辺長は好ましくは $0.50 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.40 \mu\text{m}$ 以下 $0.10 \mu\text{m}$ 以上である。

【0040】本発明において、写真層構成の膜厚とは、支持体よりも上層の写真層構成の処理前の厚さを表す。具体的には以下のいずれかの方法により求めることができる。まず第一には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を支持体に対して垂直に切断し、その切断面を顕微鏡で観察することで求められる。第二の方法としては、写真層構成中の各成分の塗設量(g/m^2)と比重から膜厚を計算する方法である。例えば、写真用に使用される代表的なゼラチンの比重は 1.34 g/cc 、塩化銀の比重は 5.59 g/cc であり、その他の親油的添加剤についても塗布前に測定しておくことで、第二の方法で膜厚を算出することができる。

【0041】本発明において、写真層構成の好ましい膜厚は、 $9.0 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは 8.0μ

m以下、最も好ましくは $7.0\mu\text{m}$ 以下 $3.5\mu\text{m}$ 以上である。

【0042】本発明において、疎水性写真用素材とは、色素形成カプラーを除く油溶分であり、油溶分とは、処理後に感光材料中に残存する親油性成分である。具体的には色素形成カプラー、高沸点有機溶媒、混色防止剤、紫外線吸収剤、親油性添加剤、親油性ポリマーないしはポリマーラテックス、マツト剤、すべり剤等であり、通常、親油性微粒子として写真構成層に添加されているものである。従って、水溶性染料、硬膜剤、水溶性添加剤、ハロゲン化銀乳剤などは油溶分には該当しない。また通常、親油性微粒子を調製する際に界面活性剤が用いられるが、本発明においては界面活性剤は油溶分としては扱わない。

【0043】本発明において好ましい油溶分の総量は $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、更に好ましくは $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下、最も好ましくは $3.8\text{g}/\text{m}^2$ 以下 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。本発明において、色素形成カプラー含有層に含まれる疎水性写真用素材の重量(g/m^2)を該色素形成カプラーの重量(g/m^2)で除した値は

4.5以下であることが好ましく、更に好ましくは3.5以下であり、最も好ましくは3.0以下である。

【0044】本発明において、写真層構成中の油溶分の親水性バインダーに対する比率は任意に設定できる。保護層以外の写真層構成における好ましい比率は重量比で0.05~1.50、更に好ましくは0.10~1.40、最も好ましくは0.20~1.30である。各層の比率を最適化することで、膜強度や耐傷性、カール特性を調節することができる。

【0045】本発明のカラー写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤としては、ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に、本発明のハロゲン化銀乳剤を含む。このうち、青感性乳剤層に本発明のハロゲン化銀乳剤を使用するのが好ましい。本発明のカラー感光材料に用いられるその他のハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、

(沃)塩臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀などを用いることができるが、特に迅速処理の目的から塩化銀含有率が90モル%以上、更に95モル%以上、特に98モル%以上の高塩化銀乳剤の使用が好ましい。更に、臭化銀局在相を有することが好ましい。また、主平面が{100}面又は{111}面である平板状粒子を用いると、[B/A g X]比を大きくすることができ、発色現象の迅速化、処理混色の低減などの点で好ましい。

【0046】本発明に係わる感光材料には、画像にシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許第337,490A2号の第27~76頁に記載の、処理により脱色可能な染料(中でもオキソノール系

染料)を該感光材料の680nmにおける光学反射濃度が0.70以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2~4価のアルコール類(例えばトリメチロールエタン)等で表面処理された酸化チタンを12重量%以上(より好ましくは14重量%以上)含有させるのが好ましい。

【0047】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。例えば写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2,6-ナフタレンジカルボン酸(NDCA)とエチレングリコール(EG)とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層(ラミネート層)の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0048】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは $1\sim100\text{mg}/\text{m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005~3重量%であり、更に好ましくは0.001~0.5重量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0049】前記の反射型支持体はハロゲン化銀乳剤、更にハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法(増感剤)、分光増感法(分光増感剤)、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤(ステイン防止剤や褪色防止剤)、染料(着色層)、ゼラチン種、感材の層構成や感材の被膜pHなどについては、表1~2の特許に記載のものが本発明に好ましく適用できる。

【0050】

【表1】

表1

| 要 素 | 特開平7-104448号 | 特開平7-77775号 | 特開平7-301895号 |
|--------------------|----------------------|----------------------|--|
| 反射型支持体 | 第7欄12行目～ 12欄19行目 | 第35欄43行目～ 44欄1行目 | 第5欄40行目～ 9欄26行目 |
| ハロゲン化銀乳 剤 | 第72欄29行目～ 74欄18行目 | 第44欄36行目～ 46欄29行目 | 第77欄48行目～ 80欄28行目 |
| 異種金属イオン 種 | 第74欄19行目～ 同欄44行目 | 第46欄30行目～ 47欄5行目 | 第80欄29行目～ 81欄6行目 |
| 保存安定剤また はカブリ防止剤 | 第75欄9行目～ 同欄18行目 | 第47欄20行目～ 同欄29行目 | 第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にルガトヘラ環化合物) |
| 化学増感法 (化学増感剤) | 第74欄45行目～ 75欄6行目 | 第47欄7行目～ 同欄17行目 | 第81欄9行目～ 同欄17行目 |
| 分光増感法 (分光増感剤) | 第75欄19行目～ 76欄45行目 | 第47欄30行目～ 49欄6行目 | 第81欄21行目～ 82欄48行目 |
| シアンカブラー | 第12欄20行目～ 39欄49行目 | 第62欄50行目～ 同欄16行目 | 第88欄49行目～ 89欄16行目 |
| イエローカブラー | 第87欄40行目～ 88欄3行目 | 第63欄17行目～ 同欄30行目 | 第89欄17行目～ 同欄30行目 |
| マゼンタカブラー | 第88欄4行目～ 同欄18行目 | 第63欄3行目～ 64欄11行目 | 第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目 |
| カブラーの乳化 分散法 | 第71欄3行目～ 72欄11行目 | 第61欄36行目～ 同欄49行目 | 第87欄35行目～ 同欄48行目 |

【0051】

* * 【表2】

表2

| 要 素 | 特開平7-104448号 | 特開平7-77775号 | 特開平7-301895号 |
|----------------------|----------------------|---|----------------------|
| 色像保存性改良 剤(アイン防止剤) | 第39欄50行目～ 70欄9行目 | 第61欄50行目～ 62欄49行目 | 第87欄49行目～ 88欄48行目 |
| 褐色防止剤 | 第70欄10行目～ 71欄2行目 | | |
| 染料(着色剤) | 第77欄42行目～ 78欄41行目 | 第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目 | 第9欄27行目～ 18欄10行目 |
| セラチン種 | 第78欄42行目～ 同欄48行目 | 第51欄15行目～ 同欄20行目 | 第83欄13行目～ 同欄19行目 |
| 感材の層構成 | 第39欄11行目～ 同欄26行目 | 第44欄2行目～ 同欄35行目 | 第31欄38行目～ 32欄33行目 |
| 感材の被膜pH | 第72欄12行目～ 同欄28行目 | | |
| 走査露光 | 第76欄6行目～ 77欄41行目 | 第49欄7行目～ 50欄2行目 | 第82欄49行目～ 83欄12行目 |
| 現像液中の保恒 剤 | 第88欄19行目～ 89欄22行目 | | |

【0052】本発明において併用されたシアン、マゼンタおよびイエローカブラーとしては、その他、特開昭62-215272号の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目や欧州特許第355、660A2号の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目、特開平8-122984号、特開平9-222704号等に記載のカブラーも有用である。また、シアンカブラーとしては、ピロトリアゾール系カブラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号の一般式(I)又は(II)で表されるカブラーおよび

特開平6-347960号の一般式(I)で表されるカブラー並びにこれらの特許に記載されている例示カブラーが特に好ましい。

【0053】本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。例えば、特開平5-333501号に記載の高分子のレドックス化合物、特開平9-140719号、米国特許第4,923,787号等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号、同10-282615号、独国特許第19629142A1号等に記載のホワイトカブラーを用いることができる。また、特に、現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には、独国特許第19618786A

40

50

1号、同第19806846A1号、欧州特許第839、623A1号、同第842、975A1、仏国特許第2760460A1号等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0054】本発明においては、紫外線吸収剤として、モル吸光係数の高い紫外線吸収剤を用いることが好ましい。このような化合物としては、例えば、トリアジン骨核を有する化合物が挙げられ、特開昭46-3335号、同55-152776号、特開平5-197074号、同5-232630号、同5-307232号、同6-211813号、同8-53427号、同8-234364号、同8-239368号、同9-31067号、同10-115898号、同10-147577号、同10-182621号、特表平8-501291号、欧州特許第711、804A号及び独国特許第19739797A号等に記載のものが好ましい。

【0055】本発明に用いる防菌・防黴剤としては特開昭63-271247号に記載のものが有用である。感光材料を構成する写真層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが好ましく、特に鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0056】本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0057】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0058】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは

半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0059】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては10⁻⁴秒以下、更に好ましくは10⁻⁶秒以下である。

【0060】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。また本発明の感光材料を処理するには、特開平2-207250号の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に掲示した特許に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0061】本発明の感光材料を露光後、現像する方式としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、特願平7-334197号、特開平9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0062】また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベータ

一方法に用いることは好ましい。具体的には、特願平7-63587号、特開平9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0063】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものをを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャー Item 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものをを用いることができる。

【0064】本発明において、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液の中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空气中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液の中に入ってから次の水洗又は安定浴に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。本発明が目的とする迅速処理においては、発色現像時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは20秒以下、最も好ましくは15秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは40秒以下、更に好ましくは30秒以下、最も好ましくは20秒以下6秒以上である。

【0065】本発明に関する乾燥方法はカラー写真感光材料の迅速な乾燥に関する従来知られている方法ならばいかなる方法でもよいが、本発明の目的から、カラー写真感光材料を20秒以内、好ましくは15秒以内、最も好ましくは5秒～10秒で乾燥できることが好ましい。

乾燥方式としては接触加熱方式又は温風吹き付け方式のいずれの方式でもよいが、接触加熱方式と温風吹き付け方式の組み合わせによる構成が、いずれか一方の方式による場合と比較して迅速な乾燥が可能になるため好ましい。乾燥方法に関する本発明の更に好ましい態様は、感光材料をヒートローラによって接触加熱した後に、多孔板又はノズル群から感光材料に向けて吹き出される温風によって送風乾燥する方式である。送風乾燥部分においては感光材料の受熱面積単位面積当たり吹き付ける温風の質量速度が $1000 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上であることが好ましい。また、送風吹き出し口形状としては、圧力損失の少ない形状であることが好ましく、例えば、特開平9-33998号に記載の第7～第15図が挙げられる。本発明の感光材料は迅速処理性と高感度を有し、圧力かぶりが小さく、面露光だけでなく、特に高照度走査露光に適性を有するものであるため、上記の発色現像時間で良好な画像が得られる。

【0066】

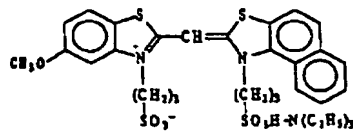
【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0067】実施例1

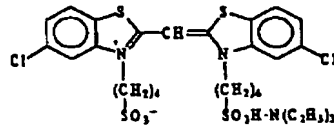
（比較乳剤Aの調製）水1.2リットル中に塩化ナトリウム2.0g及び不活性ゼラチン2.8gが添加され、33℃に保たれた容器中に、攪拌しながら硝酸銀水溶液60ml（硝酸銀9g）と塩化ナトリウム水溶液60ml（塩化ナトリウム3.2g）をダブルジェット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶癖制御剤1を1ミリモル添加した。さらに1分後塩化ナトリウム3.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を60℃に昇温した。60℃で16分間熟成した後、10%フタル化ゼラチン水溶液290gと晶癖制御剤1を0.8ミリモルを加えた。この後、硝酸銀水溶液754ml（113g）と塩化ナトリウム水溶液768ml（塩化ナトリウム41.3g）を28分間かけて加速された流量で添加した。この間、21分から28分にかけて沃化カリウム0.48g、黄血塩11ミリグラムを含む0.25Mの塩化ナトリウム水溶液30mlを加えた。さらに、青感性分光増感色素A、B、Cをトータルで銀1モルあたり 8×10^{-4} モル添加し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（DBS）を12g添加し、75℃に昇温して30分間放置した。

【0068】

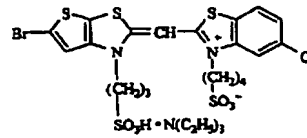
【化6】

27
増感色素A

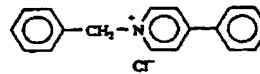
増感色素B



増感色素C



晶核剤1



【0069】40℃にて沈降水洗を行い、脱塩を施した。さらに石灰処理ゼラチン100gを加え、pH6.2, pAg7.0に調整した。その後、チオスルホン酸ナトリウム及びスルフィン酸ナトリウムの混合液（銀1モルあたり、それぞれ 4×10^{-4} 、 1×10^{-4} モル）を添加し、塩化金酸、及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを用いて、最適に化学増感した。電子顕微鏡写真から、粒子の形状は、主平面が

{111}面の平板状粒子であり、投影面積相当直径0.82μm、厚さ0.13μm、アスペクト比6、球相当径0.5μm、立方体相当の辺長に換算すると0.40μm、変動係数0.25であった。（ヨード含率0.4モル%）

また、アスペクト比が2以上の{111}平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合（投影面積の合計中の割合、以下、単に割合という）は、全粒子の30.5%であった。

【0070】（比較乳剤Bの調製）乳剤Aで、青感性分光増感色素を添加する前まで同じ手順で行なった。その後、30℃に降温し、硝酸銀水溶液を8モル%と2%の臭化カリウム水溶液8モル%分を同時にゆっくりと添加した。その後、青感性分光増感色素A、B、Cをトータルで銀1モルあたり 8×10^{-4} モル添加し、DBSを12g添加し、75℃に昇温して30分間放置した。乳*

* 剤Aと同様の操作で、脱塩及び化学増感を施した。アスペクト比が2以上の{111}平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合は、全粒子の6.1%であった。

【0071】（本発明乳剤Cの調製）乳剤Bで、30℃で行なった硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液の添加を75℃で行なった。その他は、全く同様に化学増感まで行なった。電子顕微鏡写真から、粒子の形状は、主平面が{111}面の平板状粒子であり、投影面積相当直径0.82μm、厚さ0.13μm、アスペクト比6、球相当径0.50μm、立方体相当の辺長に換算すると0.40μm、変動係数0.25であった。（ヨード含率0.4モル%）

アスペクト比が2以上の{111}平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合は、全粒子の68.4%であった。

30 【0072】乳剤Cの分光増感、化学増感後の電子顕微鏡写真（レプリカ）を図2に、比較乳剤A、Bの分光増感、化学増感後の電子顕微鏡写真（レプリカ）をそれぞれ図4、図5に示す。また、各乳剤の化学増感前後の色素吸着に伴う最大吸収波長変化を表3に示す。

【0073】

【表3】

表 3

| 乳 剤 | Br含率 | 化学増感前の 最大吸収波長 | 化学増感後の 最大吸収波長 | 波長シフト の大きさ | 備 考 |
|-----|--------|------------------|------------------|---------------|-----|
| 乳剤A | — | 460 nm | 480 nm | 20 nm | 比較例 |
| 乳剤B | 8 mol% | 460 nm | 477 nm | 17 nm | 比較例 |
| 乳剤C | 8 mol% | 460 nm | 460 nm | 0 nm | 本発明 |

【0074】乳剤Aは、分光増感前でも丸みを帯びた{111}平板状粒子を観察することができ、さらに化学増感後では丸みを帯びた粒子が目立って多くなった。また、化学増感前後で最大吸収波長が大きく変化した。乳剤Bでは、分光増感前からエピタキシャル成長で丸み

を帯びており、化学増感後になると粒子形状が崩れてきた。最大吸収波長も変化した。乳剤Cでは、分光増感前でもエピタキシャル成長は見られず、乳剤Aと比較すると非常に角張っていた。さらにこの形状は化学増感後も保持され、最大吸収波長の変化がなかった。乳剤Cの粒

子は、臭化銀が最外層にバンド状に沈積していることが分かった。

【0075】乳剤Cのように、丸みを帯びないように臭化銀を粒子に沈積させることで、粒子形状を安定化でき、写真性能に影響を及ぼす最大吸収波長を不動にできることが分かった。

【0076】乳剤B及びCのX線回折を測定した結果、乳剤Bでは、粒子中にBr 20%のBr組成領域が存在し、乳剤Cでは、Br 50%の高Br組成領域が存在した。即ち、エピタキシャル粒子では、高Br組成領域を安定に得ることはできないことが分かった。

【0077】実施例2

(乳剤Dの調製) 乳剤Bにおいて、30℃で行なった硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液の添加で、それぞれ8モル%分をそれぞれ1モル%分にし、その75%終了後に六塩化イリジウム(IV)カリウム水溶液を総銀量の1モルに対し 1×10^{-7} モル添加した。その他は乳剤Bと同様に行ない、乳剤Dを得た。アスペクト比が2以上の

{111} 平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合は、全粒子の27.5%であった。

(乳剤Eの調製) 乳剤Cにおいて、75℃で行なった硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液の添加で、それぞれ8モル%分をそれぞれ1モル%分にし、その75%終了後に六塩化イリジウム(IV)カリウム水溶液を総銀量の1モルに対し 3×10^{-7} モル添加した。その他は乳剤Bと同様に行ない、乳剤Eを得た。アスペクト比が2以上の

{111} 平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合は、全粒子の93.5%であった。

(乳剤Fの調製) 乳剤Eにおいて、さらに最外層に硝酸銀と臭化カリウムをそれぞれ0.5モル%分添加した。その他は乳剤Eと同様に行ない、乳剤Fを得た。乳剤F(分光増感、化学増感後)の電子顕微鏡写真(直接)を図3に示す。アスペクト比が2以上の{111} 平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合は、全粒子の95.0%であった。

(乳剤Gの調製) 乳剤Fにおいて、増感色素添加直前にチオシアン酸カリウムをハロゲン化銀1モル当たり 2.8×10^{-3} モル添加した。その他は乳剤Fと同様に行ない、乳剤Gを得た。アスペクト比が2以上の{111}

平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒子の割合は、全粒子の90.5%であった。電子顕微鏡写真から、乳剤E、F、Gは、粒子の形状は、主平面が{111}面の平板状粒子であり、投影面積相当直径、厚さ、アスペクト比、球相当径、立方体相当の辺長に換算した値、変動係数は、乳剤Cと同様であった。また、乳剤E、F、Gとも直線部分比率が0.95以上の粒子の割合はおおよそ90%程度であった。これらの乳剤の中で乳剤E～Gの粒子は、透過型電子顕微鏡写真によれば、臭化銀が最外層にバンド状に沈積していることが分かった。

【0078】紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料(201)を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0079】第一層塗布液調製

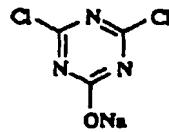
イエローカプラー(E x Y) 57 g、色像安定剤(Cpd-1) 7 g、色像安定剤(Cpd-2) 4 g、色像安定剤(Cpd-3) 7 g、色像安定剤(Cpd-8) 2 gを溶媒(Sol v-1) 21 g及び酢酸エチル80 mlに溶解し、この液を4 gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む23.5重量%ゼラチン水溶液220 g中に高速攪拌乳化機(ディゾルバー)で乳化分散し、水を加えて900 gの乳化分散物Aを調製した。一方、前記乳化分散物Aと乳剤Aとを混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0080】第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩(H-1)、(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が 15.0 mg/m^2 、 60.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

【0081】

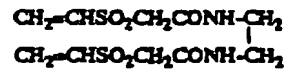
【化7】

31
(H-1) 硬膜剤

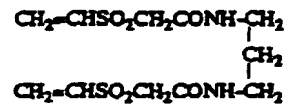


(ゼラチン当り 1.4 重量%使用)

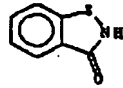
(H-2) 硬膜剤



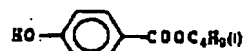
(H-3) 硬膜剤



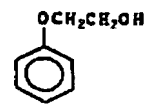
(Ab-1) 防腐剤



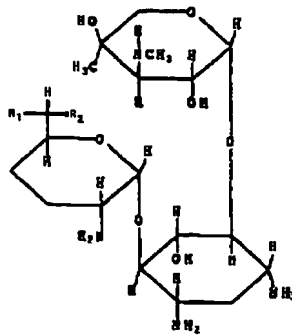
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



| R ₁ | R ₂ |
|--------------------|-------------------|
| a —CH ₃ | —HCH ₂ |
| b —CH ₃ | —HCH ₂ |
| c —H | —HCH ₂ |
| d —H | —HCH ₂ |

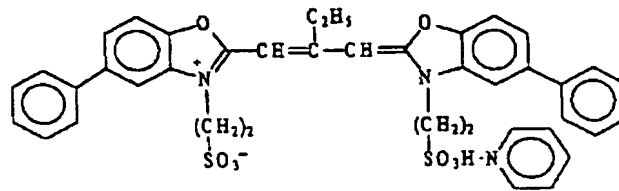
a, b, c, d の 1:1:1:1 混合物 (モル比)

【0082】 緑及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤には、
以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。
緑感性乳剤層

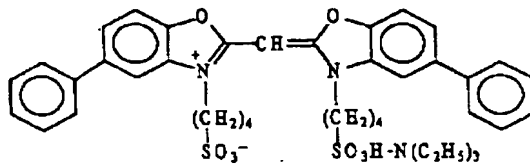
【0083】
【化8】

33
(増感色素D)

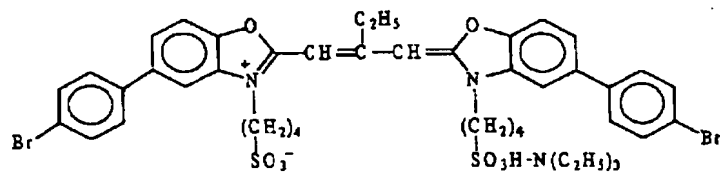
34



(増感色素E)



(増感色素F)



【0084】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

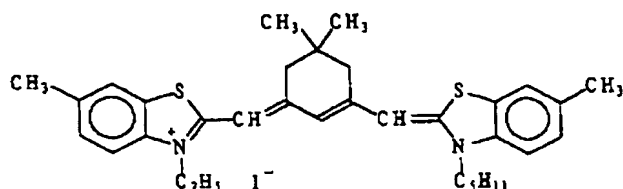
り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。) 赤感性乳剤層

【0085】

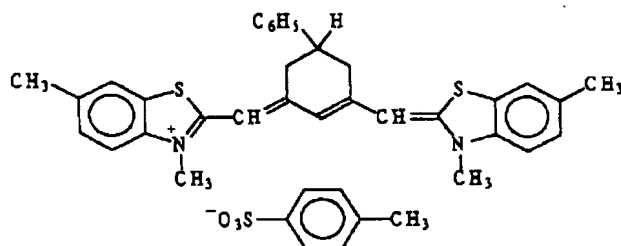
【化9】

35
(増感色素G)

36



(増感色素H)



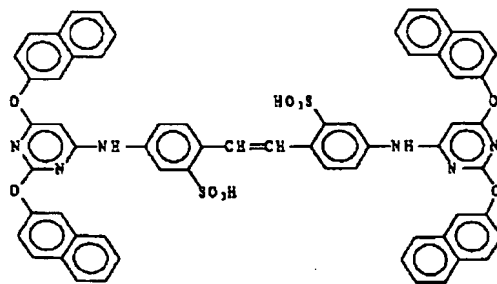
【0086】(増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては8.0×10⁻⁵モル、小サイズ乳剤に対しては10.7×10⁻⁵モル添加した。)

(化合物I)

*

【0087】

【化10】

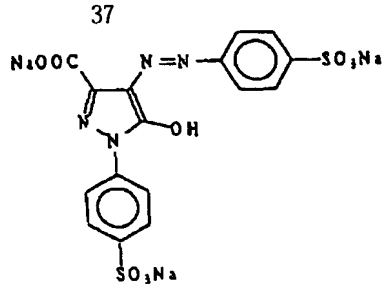
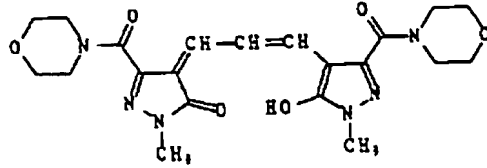
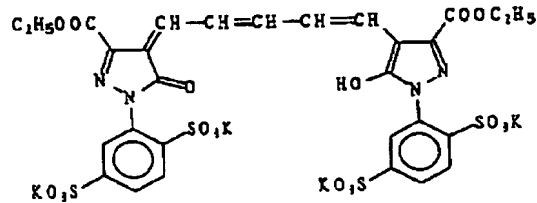
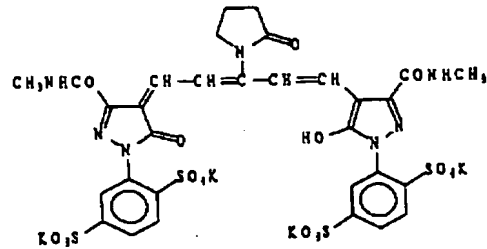


【0088】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り3.3×10⁻⁴モル、1.0×10⁻³モルおよび5.9×10⁻⁴モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ0.2mg/m²、0.2mg/m²、0.6mg/m²、0.1mg/m²となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、1×10⁻⁴モル、2×10⁻⁴モル添

加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(重量比1:1、平均分子量200000~400000)を0.05g/m²を添加した。また第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ6mg/m²、6mg/m²、18mg/m²となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0089】

【化11】

(2 mg/m²)(2 mg/m²)(3 mg/m²)(7 mg/m²)

【0090】(層構成) 以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

第一層 (青感性乳剤層)

| | |
|-----------------|------|
| 乳剤 A | 0.24 |
| ゼラチン | 1.25 |
| イエローカプラー (Ex Y) | 0.57 |
| 色像安定剤 (Cpd-1) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-2) | 0.04 |
| 色像安定剤 (Cpd-3) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-8) | 0.02 |
| 溶媒 (Sol v-1) | 0.21 |

【0091】

第二層 (混色防止層)

| | |
|---------------|------|
| ゼラチン | 0.99 |
| 混色防止剤 (Cpd-4) | 0.09 |

* [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂; 含有率16重量%、ZnO; 含有率4重量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率0.03重量%)、青味染料

* (群青) を含む]

39

40

色像安定剤 (C p d-5)

0. 018

色像安定剤 (C p d-6)

0. 13

色像安定剤 (C p d-7)

0. 01

溶媒 (S o l v-1)

0. 06

溶媒 (S o l v-2)

0. 22

【0092】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (立方体、平均粒子サイズ0. 45 μ mの大サイズ乳剤Bと0. 35 μ mの大サイズ乳剤Bとの1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 10と0. 08。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 4モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

0. 14

ゼラチン

1. 36

マゼンタカプラー (E x M)

0. 15

紫外線吸収剤 (U V-A)

0. 14

色像安定剤 (C p d-2)

0. 02

色像安定剤 (C p d-4)

0. 002

色像安定剤 (C p d-6)

0. 09

色像安定剤 (C p d-8)

0. 02

色像安定剤 (C p d-9)

0. 03

色像安定剤 (C p d-10)

0. 01

色像安定剤 (C p d-11)

0. 0001

溶媒 (S o l v-3)

0. 11

溶媒 (S o l v-4)

0. 22

溶媒 (S o l v-5)

0. 20

【0093】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン

0. 71

混色防止層 (C p d-4)

0. 06

色像安定剤 (C p d-5)

0. 013

色像安定剤 (C p d-6)

0. 10

色像安定剤 (C p d-7)

0. 007

溶媒 (S o l v-1)

0. 04

溶媒 (S o l v-2)

0. 16

【0094】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0. 40 μ mの大サイズ乳剤Cと0. 30 μ mの大サイズ乳剤Cとの5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 09と0. 11。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

0. 12

ゼラチン

1. 11

シアンカプラー (E x C-2)

0. 13

シアンカプラー (E x C-3)

0. 03

色像安定剤 (C p d-1)

0. 05

色像安定剤 (C p d-6)

0. 06

色像安定剤 (C p d-7)

0. 02

色像安定剤 (C p d-9)

0. 04

色像安定剤 (C p d-10)

0. 01

色像安定剤 (C p d-14)

0. 01

(22)

特開2001-100345

41

42

色像安定剤 (C p d-15)

0.12

色像安定剤 (C p d-16)

0.03

色像安定剤 (C p d-17)

0.09

色像安定剤 (C p d-18)

0.07

溶媒 (S o l v-5)

0.15

溶媒 (S o l v-8)

0.05

【0095】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

0.46

紫外線吸収剤 (U V-B)

0.45

化合物 (S 1-4)

0.0015

溶媒 (S o l v-7)

0.25

第七層 (保護層)

ゼラチン

1.00

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体
(変性度17%)

0.04

流動パラフィン

0.02

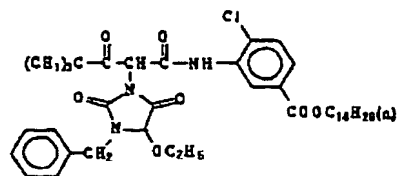
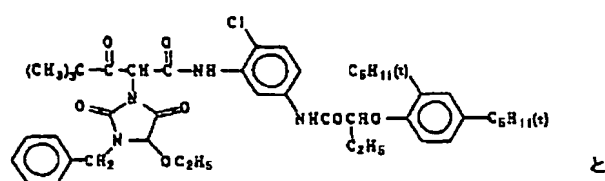
界面活性剤 (C p d-13)

0.01

【0096】

【化12】

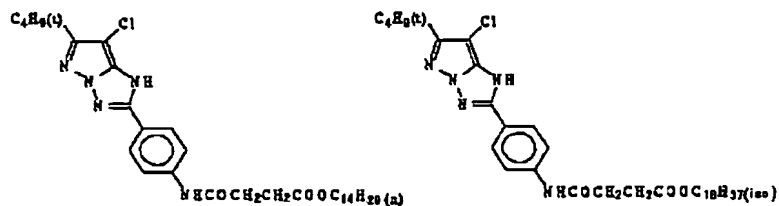
(E x Y) イエローカブラー



の 70:30 混合物

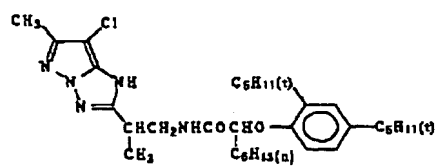
(モル比)

(E x M) マゼンタカブラー



と

と



の 40:40:20 混合物

(モル比)

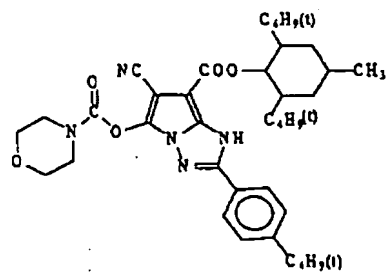
【0097】

【0098】

【化13】

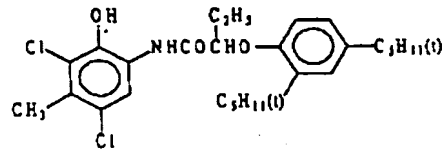
【化14】

(E x C-2) シアンカブラー

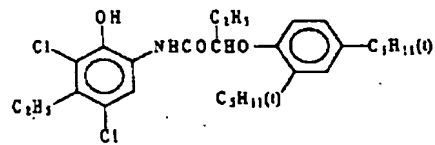


45
(Ex C-3) シアンカプラー

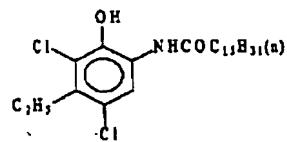
46



と



と

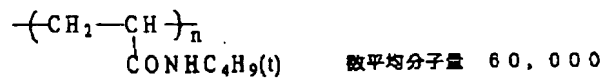


の 50 : 25 : 25 混合物
(モル比)

【0099】

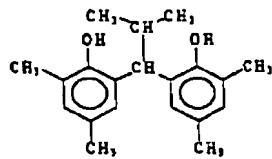
20 【化15】

(Cpd-1) 色像安定剤

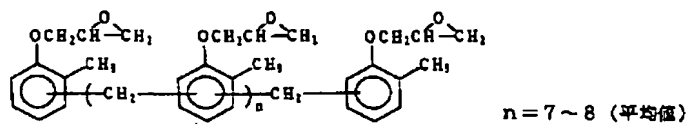


数平均分子量 60,000

(Cpd-2) 色像安定剤

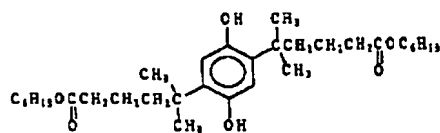


(Cpd-3) 色像安定剤



n = 7 ~ 8 (平均値)

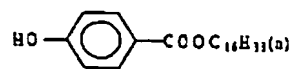
(Cpd-4) 混色防止剤



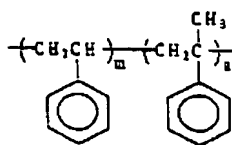
【0100】

【化16】

47
(Cpd-5) 色像安定剤

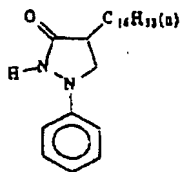


(Cpd-6) 色像安定剤

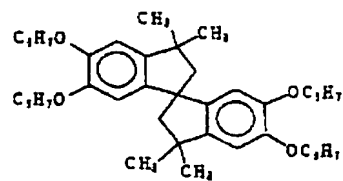


数平均分子量 600
m/n = 10/90

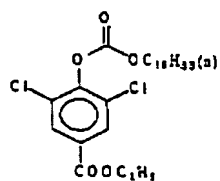
(Cpd-7) 色像安定剤



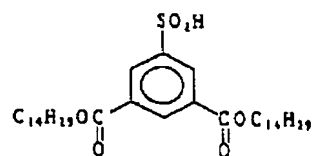
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



(Cpd-10) 色像安定剤

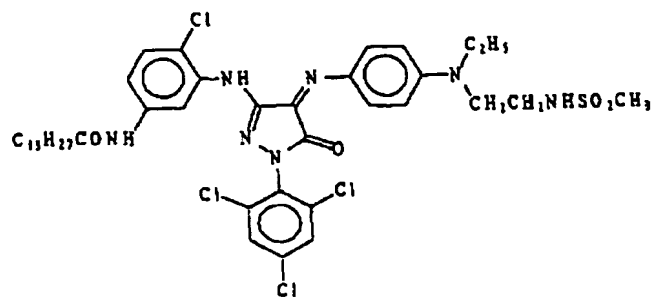


【0101】

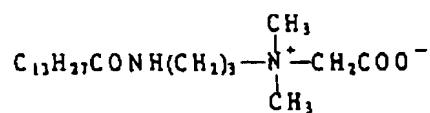
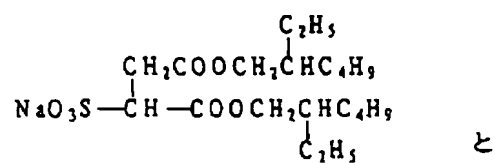
30 【化17】

49
(Cpd-11)

50



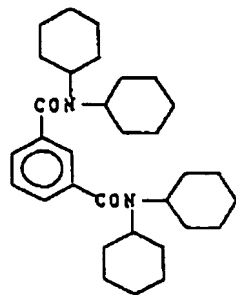
(Cpd-13) 界面活性剤



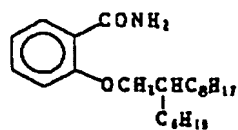
の 7 : 3 混合物
(モル比)

【0102】

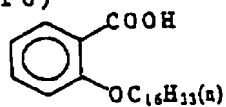
【化18】

51
(Cpd-14)

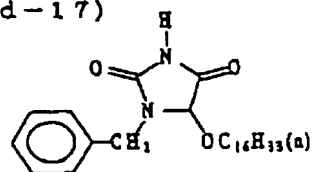
(Cpd-15)



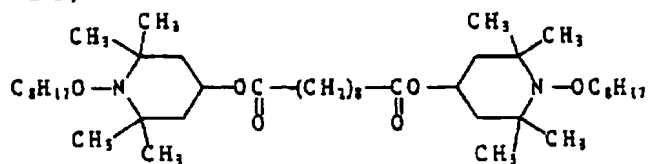
(Cpd-16)



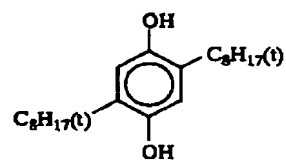
(Cpd-17)



(Cpd-18)

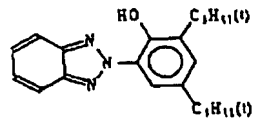


(Cpd-19) 混色防止剤

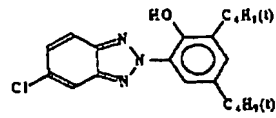


53

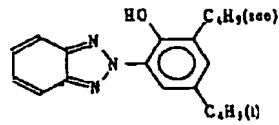
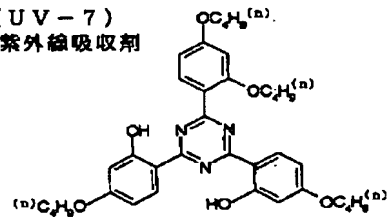
(UV-1) 紫外線吸収剤



(UV-3) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤

(UV-7)
紫外線吸収剤

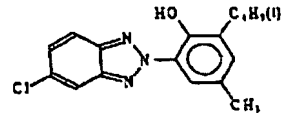
UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3の混合物 (重量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3の混合物 (重量比)

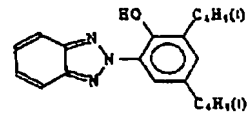
UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2の混合物 (重量比)

【0104】

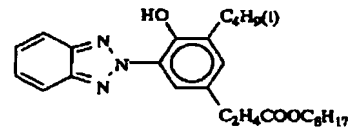
(UV-2) 紫外線吸収剤



(UV-4) 紫外線吸収剤



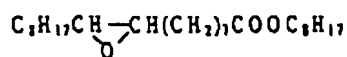
(UV-6) 紫外線吸収剤



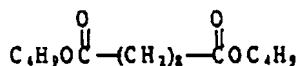
【化20】

54

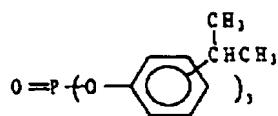
55
(Sol v-1)



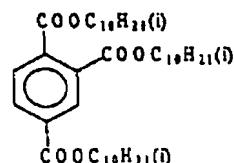
(Sol v-3)



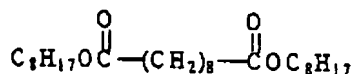
(Sol v-5)



(Sol v-7)



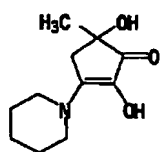
(Sol v-8)



【0105】

【化21】

(S1-4)



【0106】同様に試料(201)の乳剤Aを乳剤D、E、F、Gに変更した試料(202)、(203)、(204)、(205)を作製した。

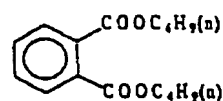
【0107】これらの試料の写真特性を調べるために以下のような実験を行った。

実験1 乳剤A、D～Gのセンシトメトリ

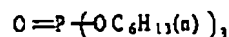
各塗布試料に対して感光計(富士写真フイルム(株)製*

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充量* |
|--------|-------|-----|----------|
| カラー現像 | 38.5℃ | 45秒 | 45ミリリットル |
| 漂白定着 | 38.0℃ | 45秒 | 35ミリリットル |
| リンス(1) | 38.0℃ | 20秒 | — |
| リンス(2) | 38.0℃ | 20秒 | — |

(Sol v-2)



(Sol v-4)



* FWH型)を用いて、センシトメトリ用の階調露光を与えた。SP-1フィルターを装着し低照度10秒間露光した。また、高照度露光用感光計(山下電装(株)製HIE型)を用いて、センシトメトリ用の階調露光を与えた。SP-1フィルターを装着し、高照度10⁻⁴秒間露光した。露光後は、以下に示す発色現像処理Aを行った。

【0108】以下に処理工程を示す。

[処理A] 上記感光材料203を127mm巾のロール状に加工し、富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ PPI258ARを用いて像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理を処理Aとした。

57

58

| | | | |
|--------|---------|-----|-----------|
| リンス(3) | **38.0℃ | 20秒 | — |
| リンス(4) | **38.0℃ | 30秒 | 121ミリリットル |

*感光材料1m²当たりの補充量

*透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸*

／分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0109】各処理液の組成は以下の通りである。

| [カラー現像液] | [タンク液] | [補充液] |
|---|------------|------------|
| 水 | 800ミリリットル | 800ミリリットル |
| ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 | 0.1g | 0.1g |
| (シリコーンKF351A/信越化学工業社製) | | |
| トリ(イソプロパノール)アミン | 8.8g | 8.8g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 4.0g | 4.0g |
| ポリエチレングリコール(分子量300) | 10.0g | 10.0g |
| 4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3- | | |
| ジスルホン酸ナトリウム | 0.5g | 0.5g |
| 塩化カリウム | 10.0g | — |
| 臭化カリウム | 0.040g | 0.010g |
| トリアジニルアミノスチルベン系蛍光 | 2.5g | 5.0g |
| 増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製) | | |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.1g | 0.1g |
| ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン | | |
| | 8.5g | 11.1g |
| N-エチルーN-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチルー4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩 | | |
| | 5.0g | 15.7g |
| 炭酸カリウム | 26.3g | 26.3g |
| 水を加えて | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整) | | |
| | 10.15 | 12.50 |

【0110】

| [漂白定着液] | [タンク液] | [補充液] |
|-------------------------|-------------|-------------|
| 水 | 700ミリリットル | 600ミリリットル |
| エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム | | |
| | 47.0g | 94.0g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 1.4g | 2.8g |
| m-カルボキシベンゼンフルフィン酸 | | |
| | 8.3g | 16.5g |
| 硝酸(67%) | 16.5g | 33.0g |
| イミダゾール | 14.6g | 29.2g |
| チオ硫酸アンモニウム(750g/リットル) | | |
| | 107.0ミリリットル | 214.0ミリリットル |
| 亜硫酸アンモニウム | 16.0g | 32.0g |
| 重亜硫酸アンモニウム | 23.1g | 46.2g |
| 水を加えて | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH(25℃/酢酸およびアンモニアにて調整) | | |
| | 6.0 | 6.0 |

【0111】

| [リンス液] | [タンク液] | [補充液] |
|--------|--------|-------|
|--------|--------|-------|

59

60

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02g
脱イオン水(導電度 $5\mu\text{s}/\text{cm}$ 以下)

0.02g

1000ミリリットル 1000ミリリットル

pH

6.5

6.5

【0112】処理後の各試料のイエロー発色濃度を測定し、乳剤A、D～Gの10秒露光低照度感度、 10^{-4} 秒露光高照度感度をそれぞれ求めた。感度は、最低発色濃度より1.0高い発色濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、試料(201)の現像処理した感度を100としたときの相対値で表わした。また、該感度点と濃度1.5での感度点との直線の傾きから階調を求めた。*

*【0113】実験2 露光後の潜像安定性
さらに、各試料に対して、前記 10^{-4} 秒高照度露光後から処理Aまでの時間を変えて、センチメートルを測定し、60分後処理と7秒後処理の感度の差を求めた。これらの結果をまとめて、表4に示した。

【0114】

【表4】

表 4

| 試料 | 10秒露光 | | 10 ⁻⁴ 秒露光 | | | 備考 |
|-----|-------|-----|----------------------|-----|---------------|-----|
| | 感度 | 階調 | 感度 | 階調 | 露光60分と7秒後の感度差 | |
| 201 | 100 | 2.8 | 100 | 1.5 | 12 | 比較例 |
| 202 | 90 | 2.8 | 250 | 2.9 | 70 | 比較例 |
| 203 | 130 | 3.6 | 300 | 3.6 | 15 | 本発明 |
| 204 | 130 | 3.6 | 300 | 3.6 | 12 | 本発明 |
| 205 | 160 | 3.5 | 360 | 3.5 | 12 | 本発明 |

【0115】試料(202)は、臭化銀相が存在するにもかかわらず、試料(201)よりも低照度感度が低く、軟調であった。高照度相反則不軌改良に有効なイリジウム化合物がドーブされているため、高照度感度は高いが、露光後から処理までの時間による感度変動が非常に大きかった。その一方で、丸みを帯びていない乳剤粒子を有する試料(203)、(204)、(205)は、低照度感度が高く、硬調であり、さらに高照度感度も高く、露光後から処理までの経時による感度変動が小さかった。

【0116】実施例3

試料301の作製

第一層(青感性乳剤層)

| | |
|-----------------|------|
| 乳剤A | 0.24 |
| ゼラチン | 1.25 |
| イエローカプラー(E x Y) | 0.57 |
| 色像安定剤(C p d-1) | 0.07 |
| 色像安定剤(C p d-2) | 0.04 |
| 色像安定剤(C p d-3) | 0.07 |
| 色像安定剤(C p d-8) | 0.02 |
| 溶媒(S o l v-1) | 0.21 |

【0118】

第二層(混色防止層)

| | |
|-----------------|-------|
| ゼラチン | 0.60 |
| 混色防止剤(C p d-19) | 0.09 |
| 色像安定剤(C p d-5) | 0.007 |
| 色像安定剤(C p d-7) | 0.007 |

※層構成を下記のように変えて薄層化した試料を調製し、この試料に対し実施例2の実験1及び2を行った。層構成は試料(301)で示す。なお、試料(302)、(303)、(304)、(305)は試料(301)の乳剤Aを乳剤D、E、F、Gにそれぞれ変更したものである。結果は実施例2の結果と同様に、本発明例の各試料においては低照度感度が高く、硬調であり、さらに高照度感度も高く、露光後から処理までの経時による感度変動も小さかった。この結果から、薄層化した試料の超迅速処理でも本発明の効果が確かめられた。

【0117】

【0119】

| | |
|----------------------|--------|
| 61 | 62 |
| 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.05 |
| 溶媒 (Solv-5) | 0.11 |
| 第三層 (緑感性乳剤層) | |
| 塩臭化銀乳剤B (試料201と同じ乳剤) | 0.14 |
| ゼラチン | 0.73 |
| マゼンタカプラー (ExM) | 0.15 |
| 紫外線吸収剤 (UV-A) | 0.05 |
| 色像安定剤 (Cpd-2) | 0.02 |
| 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.008 |
| 色像安定剤 (Cpd-8) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-9) | 0.03 |
| 色像安定剤 (Cpd-10) | 0.009 |
| 色像安定剤 (Cpd-11) | 0.0001 |
| 溶媒 (Solv-3) | 0.06 |
| 溶媒 (Solv-4) | 0.11 |
| 溶媒 (Solv-5) | 0.06 |

【0120】

| | |
|---------------|-------|
| 第四層 (混色防止層) | |
| ゼラチン | 0.48 |
| 混色防止層 (Cpd-4) | 0.07 |
| 色像安定剤 (Cpd-5) | 0.006 |
| 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.006 |
| 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.04 |
| 溶媒 (Solv-5) | 0.09 |

【0121】

| | |
|----------------------|------|
| 第五層 (赤感性乳剤層) | |
| 塩臭化銀乳剤C (試料201と同じ乳剤) | 0.12 |
| ゼラチン | 0.59 |
| シアンカプラー (ExC-2) | 0.13 |
| シアンカプラー (ExC-3) | 0.03 |
| 色像安定剤 (Cpd-7) | 0.01 |
| 色像安定剤 (Cpd-9) | 0.04 |
| 色像安定剤 (Cpd-15) | 0.19 |
| 色像安定剤 (Cpd-18) | 0.04 |
| 紫外線吸収剤 (UV-7) | 0.02 |
| 溶媒 (Solv-5) | 0.09 |

【0122】

| | |
|-----------------------------------|-------|
| 第六層 (紫外線吸収層) | |
| ゼラチン | 0.32 |
| 紫外線吸収剤 (UV-C) | 0.42 |
| 溶媒 (Solv-7) | 0.08 |
| 第七層 (保護層) | |
| ゼラチン | 0.70 |
| ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%) | 0.04 |
| 流動パラフィン | 0.01 |
| 界面活性剤 (Cpd-13) | 0.01 |
| ポリジメチルシロキサン | 0.01 |
| 二酸化珪素 | 0.003 |

【0123】作製された各試料は、実施例2の実験1及び2と同様に露光し、発色現像処理は、以下に示す現像処理Bに従い、超迅速処理を行った。

【0124】〔処理B〕上記感光材料303を127mm巾のロール状に加工し、像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理*

| 処理工程 | 温度 | 時間 | 補充量* |
|--------|---------|-----|-----------|
| カラー現像 | 45.0℃ | 12秒 | 45ミリリットル |
| 漂白定着 | 40.0℃ | 12秒 | 35ミリリットル |
| リンス(1) | 40.0℃ | 4秒 | — |
| リンス(2) | 40.0℃ | 4秒 | — |
| リンス(3) | **40.0℃ | 4秒 | — |
| リンス(4) | **40.0℃ | 4秒 | 121ミリリットル |

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸※

* (ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理液を処理Bとした。処理は処理工程時間短縮のため、搬送速度を上げるように改造した富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ PP1258ARを用いた。

【0125】

※透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0126】各処理液の組成は以下の通りである。

| 〔カラー現像液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|---|------------|------------|
| 水 | 800ミリリットル | 800ミリリットル |
| ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業社製) | 0.1g | 0.1g |
| トリ(イソプロパノール)アミン | 8.8g | 8.8g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 4.0g | 4.0g |
| ポリエチレングリコール(分子量300) | 10.0g | 10.0g |
| 4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム | 0.5g | 0.5g |
| 塩化カリウム | 10.0g | — |
| 臭化カリウム | 0.040g | 0.010g |
| トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤(ハッコールFWA-SF/昭和化学社製) | 2.5g | 5.0g |
| 亜硫酸ナトリウム | 0.1g | 0.1g |
| ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン | 8.5g | 11.1g |
| N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩 | 10.0g | 22.0g |
| 炭酸カリウム | 26.3g | 26.3g |
| 水を加えて | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整) | 10.15 | 12.50 |

【0127】

| 〔漂白定着液〕 | 〔タンク液〕 | 〔補充液〕 |
|-------------------------|-----------|-----------|
| 水 | 700ミリリットル | 600ミリリットル |
| エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム | 75.0g | 150.0g |
| エチレンジアミン四酢酸 | 1.4g | 2.8g |
| m-カルボキシベンゼンフルフィン酸 | 8.3g | 16.5g |

| 65 | | 66 |
|------------------------|-------------|-------------|
| 硝酸(67%) | 16.5g | 33.0g |
| イミダゾール | 14.6g | 29.2g |
| チオ硫酸アンモニウム(750g/リットル) | | |
| | 107.0ミリリットル | 214.0ミリリットル |
| 亜硫酸アンモニウム | 16.0g | 32.0g |
| メタ重亜硫酸カリウム | 23.1g | 46.2g |
| 水を加えて | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH(25℃/酢酸およびアンモニアにて調整) | 5.5 | 5.2 |

【0128】

| [リンス液] | [タンク液] | [補充液] |
|--------------------------|------------|------------|
| 塩素化イソシアヌール酸ナトリウム | 0.02g | 0.02g |
| 脱イオン水(導電度5 μ S/cm以下) | | |
| | 1000ミリリットル | 1000ミリリットル |
| pH | 6.0 | 6.0 |

【0129】実施例4

試料(301)～(305)を用いて、レーザー走査露光によって画像形成を行った。レーザー光源としては、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.5nm)を励起光源としたYAG固体レーザー(発振波長946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した473nmと、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.7nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した532nmと、AlGaInP(発振波長約680nm:松下電産製タイプNo. LN9R20)とを用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80 μ mで、走査ピッチは42.3 μ m(600dpi)であり、1画素あたりの平均露光時間は、1.7 $\times 10^{-7}$ 秒であった。露光後、発色現像処理Bにより処理を行ったところ、実施例3での高照度露光の結果と同様、本発明の試料(303)、(304)は高い感度を示し、レーザー走査露光を用いた画像形成にも適していることが分かった。

【0130】実施例5

乳剤Fの調製において、硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液を添加する時の反応容器の温度を変えて粒子形状を調べたところ、40℃以下では丸みを帯びた粒子が形成されてしまうことが分かった。(アスペクト比が2以上の{111}平板粒子で直線部分比率が0.8以上の粒

子の割合は、全粒子の45%であった。)実施例2と同様に試料を作成し、同様の実験を行なったが、40℃以下で調製した丸みを帯びた乳剤を用いた試料では、本発明の目的とする効果が得られなかった。高温で添加するほど丸みを帯びない粒子が形成できることが分かった。また、硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液を添加する時の反応容器の銀電位を変えて粒子形状を調べたが、驚くべきことに低電位であるほど粒子形状が丸みを帯びないことが分かった。

【0131】

【発明の効果】本発明の乳剤は形状安定性が良く、単分散で高感度、硬調で、さらには高照度相反則不軌改良と露光後の潜像安定性改良の両立が可能である。この乳剤を用いた本発明のカラー写真感光材料は、上記の優れた特性を有し、走査露光等(特に短時間走査露光)で迅速処理を行ってもこれらの特性を維持することができる。さらに本発明によれば、走査露光においても、上記の乳剤又は感光材料の優れた性質を発揮させる画像形成方法が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ハロゲン化銀粒子の直線部分比率の説明図である。

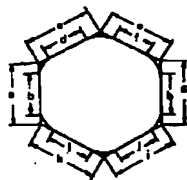
【図2】実施例1で調製した乳剤Cの分光増感、化学増感後の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例2で調製した乳剤Fの分光増感、化学増感後の電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1で調製した比較乳剤Aの分光増感、化学増感後の電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例1で調製した比較乳剤Bの分光増感、化学増感後の電子顕微鏡写真である。

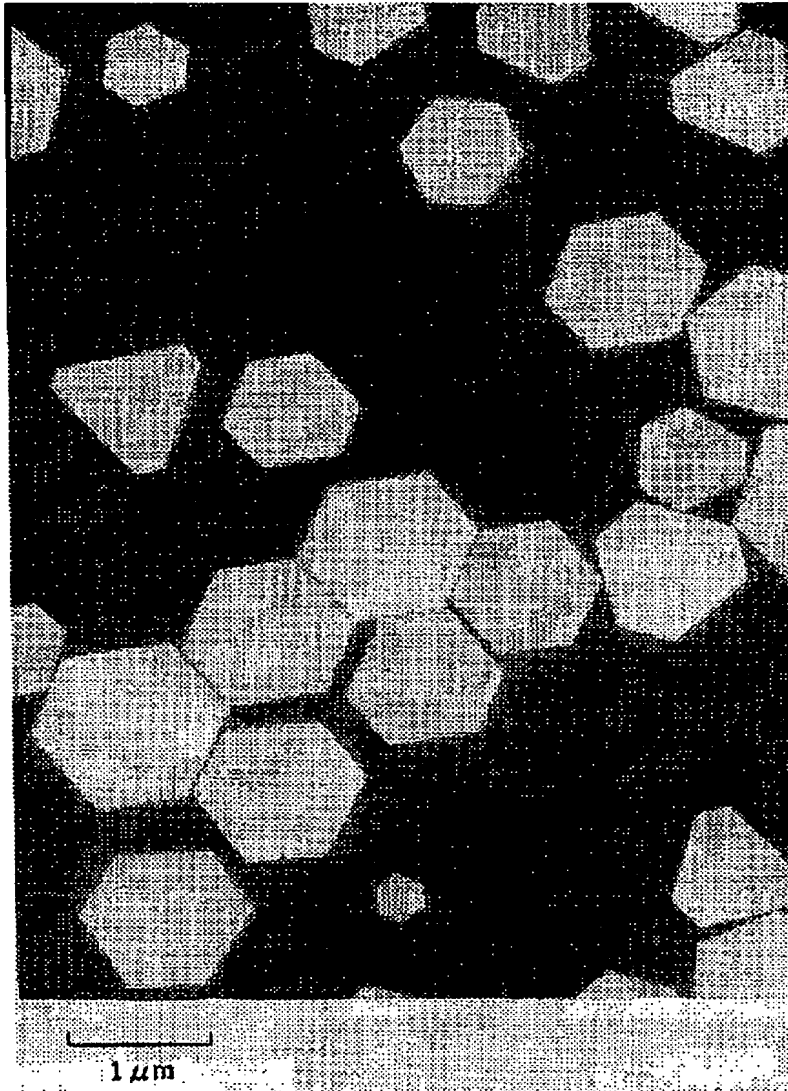
【図1】



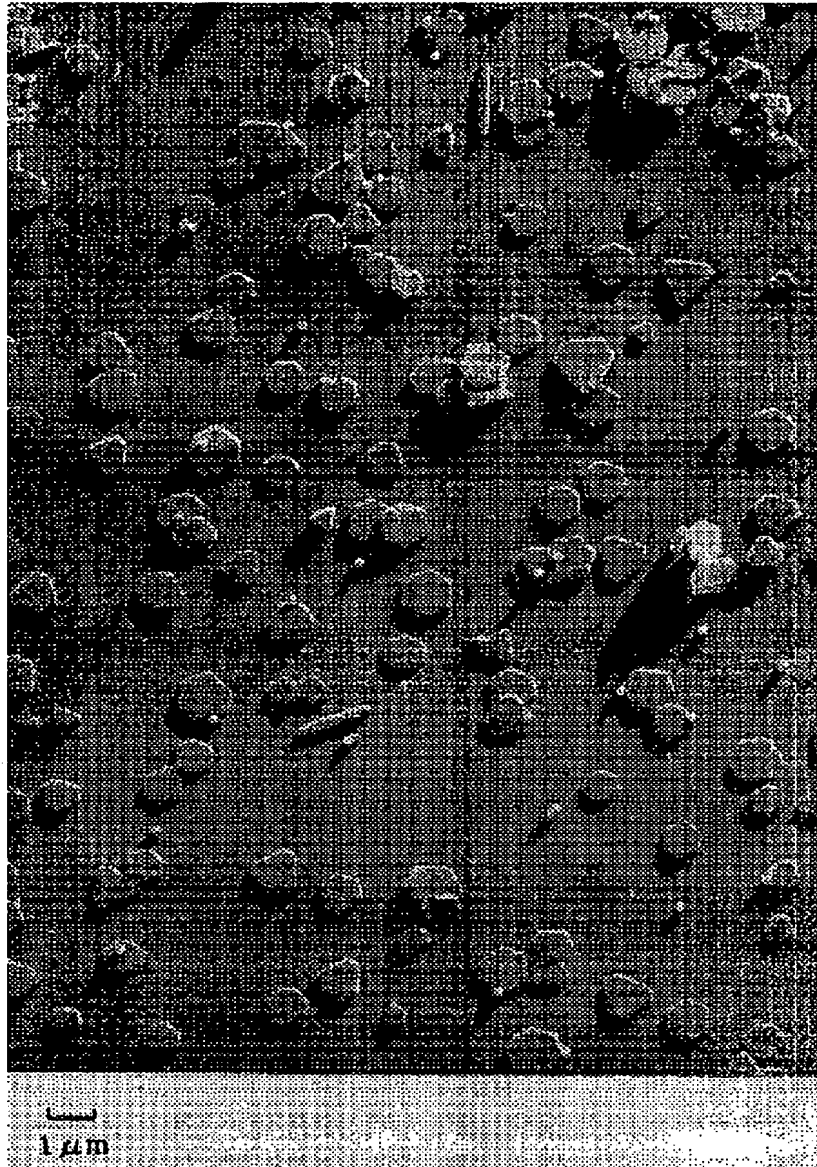
【図2】



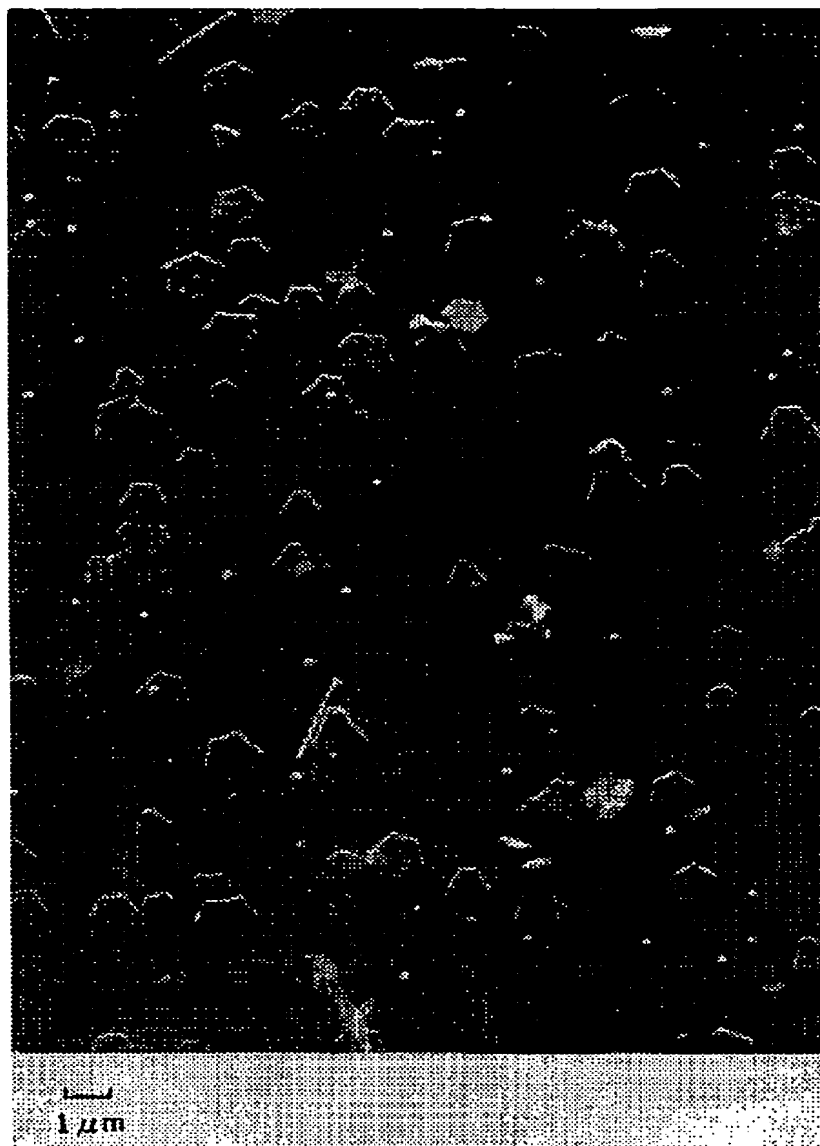
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

G 0 3 C 1/07
1/09
7/407

識別記号

F I

G 0 3 C 1/07
1/09
7/407

テーマコード(参考)